

Cite No. 4.

**Abstract of Japan Patent Pub. No. 52-23986**

A method of making a stack, comprising depositing a metal layer on a base material by sputtering, the metal layer comprises a material selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, cadmium, Al, titan, Sn, Pb, vanadium, tantalum, chromium, molybdenum, manganese, iron, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, and platinum, the thickness of the metal layer is between 0.5A to 100A, and coating an adhesive agent on the metal layer. The method can enhance an adhesion of the adhesive agent.

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁  
特許公報

特許出願公告  
昭52-23985

① Int. Cl.<sup>8</sup> ② 特許出願公告 ③ 日本分類 ④ 特許出願公告 昭52年(1977) 6 月 28 日  
C 23 C 15/00 12 A 27 7123-42  
B 05 D 3/00 13(7) D 62 7124-42  
B 32 B 18/08 24(7) A 12 7006-37  
C 09 J 5/02 25(9) A 3 2102-37  
24(5) A 02 7102-48  
(全 9 頁)

⑤ 特許請求の範囲

① 特 許 昭 44-51087  
② 出 願 昭 46(1971) 7 月 12 日  
公 開 昭 48-17577  
③ 昭 48(1973) 3 月 6 日

発 明 者 嵯 山 武 夫  
大 津 市 園 山 2 の 5  
同 様 浅 水 孝 雄  
大 津 市 北 大 路 1 の 5 の 2 B  
同 様 林 健 二  
大 津 市 園 山 2 の 13 の 1  
同 様 小 川 正 幸  
同 様 同 所  
同 様 広 瀬 正 一  
同 様 京 都 市 右 京 区 太 秦 安 井 華 道 町 2-1  
同 様 飯 塚 康 夫  
大 津 市 園 山 2 の 4 の 13 の 3

④ 出 願 人 東 洋 株 式 有 限 公 司  
東 京 都 中 央 区 日 本 橋 本 町 2 の 2  
⑤ 代 理 人 弁 理 士 小 川 一 英

⑥ 特許請求の範囲

1 基体表面に直線スパッタリングあるいは直線  
重層の高周波スパッタリングあるいは直線重層ス  
パッタリングによる銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、  
アルミニウム、チタン、錳、鉛、バナジウム、ス  
ズ、ニッケル、コバルト、モリブデン、マンガン、鉄、コ  
バルト、ロジウム、イリジウム、ニオブ、パラ  
ジウム、白金のうちの1種または2種以上の合金  
またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外  
の他の元素との割合からなる合金を重量平均厚み  
で0.5μm〜100μm付着したのち、これに接着剤  
あるいは塗布剤を塗布することを特徴とする接着  
性の改良された積層体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は有機物質固体、無機物質固体さらには

これと両者の混合体等固体などの固体表面に各種  
有機化合物からなる被覆膜、塗布剤を塗布するに  
あたつて固体表面との接着性を改良するための表  
面処理された積層体を製造する方法に関する。

5 近年工業の発達につれて無機物固体、有機物固  
体を問わず、それらの固体表面上に各種有機物特  
に合成樹脂を被覆、エポキシ樹脂あるいは熱硬化  
性で塗布あるいは被覆し、保護を形成させるか、  
または他の固体と接合させることが多くなつた。  
10 その際固体と塗布剤との間の界面接着方法として  
種々のものが採用されているが、必ずしも充分で  
はなく次に述べるような種々の大きな欠点を内包  
している。

たとえば、化学処理においては一般にいおゆる  
15 るエッチングをするため固体表面が著しく粗れを呈  
し、とくにフィルムのように高い透明性を求める場  
合には、この粗面化による透明性の低下は重大な  
支障を来す。グラフト重合も一般に殆どのものに  
はグラフトせず、たまたまグラフトしても、必ずし  
も期待どおりの効果があがらず且つ剥離、取替難  
20 などを招くグラフトが多いため、操作がむづか  
しく、コスト高にもなつて一般には使われない。

物理的処理も一般に表面を粗くする方法からな  
り、上記の化学エッチング処理に似た欠点を有す  
る。しかも最終接着の効果は、とくに表面を少々  
粗くしたり、酸化する程度の火炎や熱処理では実  
質的と殆んどない。

電気的処理ではコロナ放電処理がもつとも知ら  
れている。この方法は簡単であるが、ポリプロピ  
レンやポリエチレンの如く、もともときつめて接  
着性の乏しい合成樹脂の接着性改良には僅かでも  
35 接着力が向上することによつてたとえば接着物の  
包被用シーラントの如き低接着力で満足できる用  
法などには利用できるが、これらよりやや接着力  
があるポリエチレンテレフタレートなどには殆ん  
ど全く実質的な向上が期待できない。また、たと  
えば合成高分子固体物質にもその化学構造などに

(2)

特公 第52-23988

3

上も選択性がある。まして無機質固体や、有機質と有機質の複合固体などに對しては、全く無機質化の効果がないか或いは効果が実質的にない状態になる。

その他の電氣的接合効果も、種々提案されているが、また工業的に本格的な利用がなされておらず効果が少いか或は実現性に問題な問題点が多い。

アンダーコーティングは周知の通り、他の樹脂を予め固体上に塗布するので、それだけ手間がかかり、種々の実用用途にマッチし、弊害を生み出さないアンダーコーティング剤を選択することはむづかしく、且つともとも接着力の乏しい固体の表面に画期的な接着力を与えるアンダーコーティング剤は乏しい。

本発明は、これら従来の無機質化固体表面処理に對して画期的な効果と、簡便な装置、技術で無機質化処理を与えることができる。

本発明は次の方法によつてその目的を達成することができる。すなわち本発明は固体表面に直接スパッタリングあるいは電流電界の高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングにより銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、コバルト、マンガン、鉄、コバルト、コバルト、イリジウム、ニオブ、モリブデン、白金のうち1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外の他の元素との合金からなる合金を厚さ約0.5μm〜100μm付着したのを、これに接着剤あるいは塗布剤を塗布することを特徴とする無機質性の改良された固体の製造方法に関する。

個々の詳細条件と範囲およびその理由を以下に述べる。

まず、本発明の表面処理(金属スパッタリング)を受ける固体は、主として有機化合物からなる接着剤・塗布剤との接着力が乏しい或は接着力を向上したい固体である。このうち有機質固体としては紙、ゴム、皮革、木材、竹材などの天然物に由来するものもある。このうちとくに紙および各種加工を施した紙、ゴム、皮革は本発明の効果が大きい。しかし、更に本発明の効果を高めしめる有機質固体として合成高分子樹脂がある。これらには、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ-

4

ブチルペンテン-1などのポリオレフィン樹脂、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル(ただしポリテトラフルオロエチレンは効果がなく、本発明から除外する)、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル樹脂およびその共重合体樹脂、各種のポリメチルメタクリレートに代替されるアクリル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、各種のポリブタジエン、クロロブレン、クロロブレン共重合体などに代替される合成ゴム、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテトラフルオレート、ポリエチレンイソクタレートなどに代替されるポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリアミド、イミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフニレンオキサイド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリクレン樹脂、シリコン樹脂、またアセート樹脂、セルローズ、セルロイドの再生樹脂、ポリペプチドなどがあげられる。

また、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ニガキ樹脂、熱硬化型ウレタン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、熱硬化型ポリエステル樹脂などに代替される熱硬化型樹脂などもあげられる。

本発明の対象となる被処理固体は、高分子樹脂としてこれら上記の樹脂に限定されないことはいふまでもない。またそれらの相互の複合層も用いられ、また他の固体の上面、これらの樹脂が塗布されている、これらの被覆樹脂層に本発明の方法を適用することも可能である。

また、上記したように、これらの樹脂および他の有機物質も含めて、溶媒に溶かした溶液、エマルジョン、粉末などで塗布、コーティングした層上に本発明を適用することもできる。たとえば、ゼラチン膜上にさらに他の被覆層を形成する場合、該ゼラチン膜上に、本発明の方法を適用して金属をスパッタリングし、しかるのち、目的とする塗布物をコートし被覆することになる。

無機質固体としては各種の金属を対象とすることもできるが、金属は一般にそれほど接着性が乏しくないので、対象としなくてもよいものもある。しかし勿論、本発明の方法を適用すれば効果がより、とくに接着力の不足な金属固体面上により接着力を示すスパッタ層を付着させ、しかる

-120-



٢٥٣

REF ID: A52-23986

は溶解効果があがらない。0.5μから100μの厚みに形成したので、各種の天候および気候環境、被覆期および肥料など、等として有機化肥料からなる緩効剤、速効剤を製造し、あるいは被覆保護の物質とさらに緩効剤をすると、散布用と、被覆期延ばしあるいは被覆期延長相互間のいずれとしても、使用力が続くべきことをさめて増加したことである。つまり、気候の異なる従来の既知の各種の化学的、物理的、電氣的の類で得られない被覆期延長効果あるいは表面の大幅な使用を許すことなく、単純した使用力を与えることを見出したことである。さらに注目すべきことは、これらの金属元素の付着は空気の真空環境蒸着によつてなるとは限り0.5μ厚より以上なる工業的不容易にまたそれ以下でも厚さとして思ふに得られるところの緩効液剤を各種の固体上に形成し、本剤と同様に有機化合物からなる緩効剤、散布剤を緩効剤としたことに比べ、後者の使用力が被覆期を与えることである。つまり単に真空蒸着によつて被覆期延長上に被覆期延長緩効剤を形成し、しかもその緩効剤、散布剤を塗布するのは緩効効果および緩効の機構が根本的に異なることを見出したことである。

たとへば、エツケルを構成する分子リングでたとへば、 $5 \times 10^{10}$  分子厚み付着させたポリエチレンテトラフラートの分子膜厚がフィルムに対し、エポキシ接着剤をコーティングして膜層を形成したときの接着力が、 $1 \times 10^8$  接方向の割断に対し  $50.0$  g/cm<sup>2</sup> 膜厚  $\sim 1$  kg/cm<sup>2</sup> 膜厚とするのに対し、同様にエツケルをたとへば抵抗が他法で同様に厚みだけそれぞれ改良されたときとは比較耐力はわずかに  $9 \times 10^8$  g/cm<sup>2</sup>  $\sim 1.0 \times 10^9$  g/cm<sup>2</sup> 程度であり、これは該エツケルを真空成膜しなかつたときの誘着能増進層の耐断力と同じか、あるいはむしろ低下した値であるくらいである。これらの傾向はエツケル以外の金属の場合でも同様にあてはまり、詳細の一部を従前図によつて示した。

スバツチリグによつて炭化環面体上にスバツチなれた上記の元素金属層の上に形成される塗料層は天然物および合成樹脂系塗料、塗膜剤である。たとへばこれらを例示すると、天然物ではペクチン、ゴム接着剤、エカジ、その他タンパク質接着剤、さらにはセメローズ系の接着剤でも有効である。

合成樹脂塗料、接着剤としては非常に数多くあり、たとえば合成ゴム系のもの、酢酸ビニル系のもの、（ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラールなども含む）ポリハロゲン化ビニル、アクリル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース、アセテートなどの変成セルロース類、メラミン樹脂、尿素樹脂、尿素メタイン樹脂、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂などがあり、これらの主として接着またはエンボジョンなどの形で塗布・接着してつかわれるが、次のポリオレフィン系樹脂、（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）アイオノマー、などを合せて熱硬化性樹脂で塗布しても効果が出る。

上記の諸剤・殺菌剤のうちでもよく効果のあるものがホウセン樹膠殺菌剤、銀布剤、ワシタン樹膠殺菌剤、銀布剤、メルクン樹膠殺菌剤、殺菌剤、ボウゼンなどである。

また当然のごとく知ら、これらの塗布物は必ずしも単体の樹脂からのみ成っている必要はなく、共重合体であつてもよく、また混合ブレンド組成でもかまわない。さらには他の充填物、着色料や顔料、架橋剤、安定剤、促進剤、耐腐防止剤、感光剤、その他添加剤が含まれていることも妨げない。たとえば、阻性炭粉などが混入された塗料や、ハロゲン化銀などの感光性粒子や、ジアゾ化合物などの感光性物質が混入された塗布物であつてもかまわない。むしろ本発明はこれら塗布物のように従来のベームフィルムなどとの接着性が乏しいために異質兼化アンカーコーティングを他の製造で、いちど形成しなければならなかつたものが、本発明の方法をとるとこれによつて著しく耐腐化され、且つ性能の効果が大きくなることによつて利得が得られるものであり、したがつて良好の利用対象となるものである。写真フィルムの中には、たとえば銅、銀類の如きものは感光性を阻害する元素として一般に入れているが、これら以外では必ずしも阻害せず無関係のものもあり、たとえば金、白金のように充分利用できるものがある。

42-57571-1

2軸方向ポリエチレンテレフタレートフィルム  
(厚み2.5ミクロン)の上に蒸着および結を本発  
明の方法にしたがってスポンジ状にして付着し



(5)

特許 第52-33886

9

な場合と、真空蒸着によって付着した場合を比較した。まず、スパッタリングは直流スパッタリングをおこない電位の低い陽極側は金属製の基板ドラムとし、この下に誘電体フィルムをスパッタ層が規定厚みになるような速度で通過させた。しかし非常にスパッタ源が強い場合には速度が低下しすぎてフィルムに熱的な損傷を与えるので、とくに500Å以上の厚みでは、2回以上の段階スパッタリングが有効であった。

対向する陰極側には蒸着および導電板(いずれも純度は99.99%以上)をつけ、蒸着は対向する上記ドラムの曲率と同じとして電極間隔を均一にした。電極間隔は一定、2.5mmに固定し、電圧は3kV、電流値は、陰極側の板の面積(約60mm×長さ100mm)に対し、50mAとした。15

真空室内にはアルゴンガスをリードバルブによって流入し、真空度を $1.0 \times 10^{-3}$  Torr オーダーに保った。

他、厚みが0.1Å以下はフィルムの走行速度の点から導出するにはフィルムの引取速度が速く、やすぎなので、スパッタリング電流値を50mAより20mAに落して試料を得た。

このようにして得た金属スパッタフィルムは対

10

しエポキシ樹脂中硬化(シニール化学社製「エポコート」672「硬化剤」)およびポリブチルアクリレート(メダイン工業社製「メダイン1500」「硬化剤」を重量比2:1割合でメチルエチルケトン(醇酸ブチル)1(volume)混合溶剤に溶かし、塗布厚みが乾燥後の2ミクロンになるように塗布した。塗布後、有機溶剤(キシレン)を乾燥除去後、同じくスパッタ処理された上記フィルム面両面を貼合わせ重合し、80℃で一昼夜アニアリングして剥離テストに供した。粘着力はインストロンにより1cm幅試料、試長100mmとして引張速度2.0mm/minでしるべ、粘着力の平均値で表わした。

一方、比較対象にした真空蒸着は試料をモリブデンランプに入れ、試片が通過加熱して真空度を蒸着機については $1.0 \times 10^{-3}$  Torr 下、アルミニウムについては $1.0 \times 10^{-2}$  Torr にて、規定厚み塗着のフィルム半連続真空蒸着方式により付着せしめた。

粘着力の評価は、上記のスパッタリングの場合と同じ方法を行った。これらの結果を第1表にまとめて示した。

(6)

特許 第 52-23986

11

12

表 1

(単位: g/cm<sup>2</sup>の粘着強度を表した)

付着厚み (マイクロメートル)	付着方法 (スパッタリング法)	金属の種類			
		本発明法 (スパッタリング法)	真空蒸着法	本発明法 (スパッタリング法)	真空蒸着法
		粘着力	粘着力	粘着力	粘着力
0.05		8.0	—	5.0	—
0.10		15.0	—	10.0	—
0.5		30.0	—	25.0	—
1.0		30.0	—	60.0	—
3.0		70.0	—	60.0	—
10		70.0	—	75.0	—
50		50.0	4.0	55.0	7.0
100		40.0	3.0	50.0	6.0
500		20.0	3.0	30.0	5.5
1000		20.0	4.0	15.0	3.0
2000		10.0	5	10.0	2.0
3000		2.0	0	4.0	2.0
ブランク (付着なし)		5.0	6.0	3.0	5.0

第1表の結果から判るとおり、本発明の方法をとるとことによって著しく粘着力が向上することがわかる。しかしこれを真空蒸着法で得たものと比較すると明らかに本発明は良好な粘着力を示す。とくに蒸着法の場合比較的薄目の蒸着膜の場合でも粘着力が得られず、とくに該金属膜とフィルム間の界面での剥離が多いようである。そして該蒸着膜が厚くなると粘着力は悪化し、とくに亜鉛では一般に蒸着する如き膜の前蒸着がないので粘着力がない。

尚、蒸着法においては50Å以下の薄膜は蒸着金属の蒸着速度と伏線および真空度の関係が、従来一般に蒸着する厚みの数100Å(数100Å)以上としかなりまくコントロールして蒸着することができず、つまり多くが蒸着しすぎないように低蒸着速度及び低真空下で蒸着膜をすることができず、比較することができなかった。しかし上記の結果と傾向からみて、飛躍的に蒸着膜とベースと

の粘着性が向上し、したがって接着剤、塗布剤との粘着力が向上するとは考えられない。

実施例 2

実施例1において封入ガスを窒素、酸素、酸素、ヘリウムを入れたが、同様の傾向をもつ結果を得た。封入ガスの種類による差は実質的にはなかった。

実施例 3

実施例1において、ポリエチレンテトラフルエートフィルムのかわりに厚み500Åのポリイミドフィルムを用いた。直接スパッタリングの条件は実施例1に準じ、スパッタリングする金属に銅、ニッケル、銀、亜鉛、クロム、銅、アルミニウム、パラジウム、金を選び各々3Å厚み付着した。これに酢酸ビニルモノマーとニッケル共重合体接着剤(小西化学工業製「ゲルK100」(商標))を厚み約2ミクロン塗着し、同様に金属スパッタリングされたフィルム両面を蒸着した。

粘着力は、無処理ブランクが20~30g/cm<sup>2</sup>

(7)

特公 昭 52-23988

13

種であつたのに対し、いずれも本発明の方法を施したものは200~400g/cm<sup>2</sup>と大きい値を示した。

塗着剤としてこれ以外に、プロピレン〜無化エチレン共重合体及びBを厚み約5μにダイスパージョンコートし、蒸着法で同様に処理面間の塗着をしたところ、プラント40g/cm<sup>2</sup>に対し300~500g/cm<sup>2</sup>を示し、良好であつた。

実施例 4

実施例1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリカーボネートフィルム、ナイロン6フィルムを用い、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、鉄、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、錫、コバルト、ニッケル、ロジウム、イリジウム、パラジウムを各厚み5μ付着し、これに前記の酢酸ビニル無化ビニル共重合体塗着剤を各厚み5〜10μ塗布し、同様に塗着して耐摩力をみたところ、プラントの耐摩力に対して5〜最高25倍の耐摩力を示した。とくにクロム、銀、ニッケルがよく、亜鉛、銅などがこれに次いだ。

実施例 5

実施例4において実施例1の直流スパッタリングでなく、直流を500ボルトと調整し、13.56MHzの高周波にて4KV印加して同様厚み、直流電流の高周波スパッタリングした。結果は実施例4と大差なかつた。

実施例 6

ポリプロピレンの2軸配向フィルムを①そのまま、②エッチング処理してのち、ニッケルを実施例1の方法によつて厚み5μ付着し、エチレン〜酢酸ビニル共重合体塗着剤にて処理面間の耐摩力(厚み約5μ)をしたのち耐摩力を調べた。

耐摩力は①においてはプラントが40g/cm<sup>2</sup>であつたのが、400g/cm<sup>2</sup>に向上し、②においては200g/cm<sup>2</sup>が500g/cm<sup>2</sup>へと向上した。

実施例 7

銅箔はプリント回路などにおいて有用であるが、そのままの形ではプラスチックフィルムとは粘着力が弱く、問題がある。そこで実施例1の方法で、厚み30μの無酸素処理の無電解銅箔(ただしトリクロムで表面清浄化してある)上に、アルミニウムおよびパラジウムを厚み5μスパッタリングし、同様にパラジウムを厚み5μスパッタ付着し、

14

た。ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリアミドイミド共重合フィルム等と、線状銅箔、ポリエチレン樹脂塗着剤(東洋紡社製「エスアルレブン」)を30「面」にて、厚み約5μになるべく、熱溶着して接合耐摩力を示した。

フィルムおよび銅箔とも無処理の場合は僅か約100g/cm<sup>2</sup>の耐摩力で、フィルム側にパラジウムをスパッタリングしたもののみでも250g/cm<sup>2</sup>程度であつたものが、銅箔およびフィルムとも熱スパッタ処理したものは驚くべきことに、1kg/cm<sup>2</sup>〜1.5kg/cm<sup>2</sup>に向上した。

実施例 8

実施例6において、銅箔の代りにガラスの薄板(厚み約10μ面積50cm<sup>2</sup>)を用い、該ガラスフィルム表面を直流電流を500ボルトと調整した。高周波部帯4.5KVの高周波(13.56MHz)によつて逆スパッタリングによつてガラスフィルム表面のスパッタエッチングを約1秒間、電流値を50mAにておこなつたのち、同様にアルミニウムおよびパラジウムをスパッタリングし実施例5と同じフィルムを同様に塗着した。耐摩力はスパッタエッチングしないガラスとパラジウムスパッタリングしたフィルム間の耐摩力が80g/cm<sup>2</sup>で、スパッタエッチングしたガラスとスパッタリングしたフィルム間が250g/cm<sup>2</sup>であつたのに対し、双方とも上記金属スパッタリングしたものは800g/cm<sup>2</sup>〜1kg/cm<sup>2</sup>と飛躍的に向上した。

実施例 9

本発明の場合(1)

2軸配向ポリエチレンテレフタレートの厚み20μのフィルム上に、Niを厚み2μ実施例1の方法にて直流スパッタリングした。該スパッタリング面に灰の組成の微細粉が混在した磁気テープ塗料をコーティングした。

r-Fe 20.0粒子 30.%(w)

ウレタン変性ポリエチレン樹脂(日本ポリウレタン社製「エスアル」) 30.04 8.%(w)

トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネート付加物(日本ポリウレタン社製「コネクト」) 3.5%(w)



倍率(好酸アナル:好酸  
エチル:トルエン2:1)約57.5% (vol比)

(8)

特公 第52-23988

イラム上に、銀を厚み2 $\mu$ m程度スパッタリングし、  
5. で付着した。この銀スパッタ面に、次の組成からなる銀塩感乳剤を塗布した。

これらの組成の乳剤をボールドミルで48時間分  
散粉砕後グラビメタルコーターにより厚み12  
 $\mu$ mになるようにコートし、予備乾燥後、カレン  
ダー加工で厚み8 $\mu$ mとなるようプレスした。プレ  
ス後60 $^{\circ}$ Cにて48時間キュアし試験に供した。

#### 比較例の場合(9)

一方、上記のNi-スパッタしたポリエチレンテ  
レフタレートフィルム上に、日本ポリウレタン製  
ウレタンバインダーウレタン系性ポリエステル樹  
脂(日本ポリウレタン社製「エンボラン」3002  
「樹脂」)とトリブチロールプロパンと、4-  
トルエンジイソシアネート付加物(日本ポリウレ  
タン社製「コロネート」)を70部を混合し、酢酸ニチル:酢酸ブチル1:1  
(vol) 液にて厚み約0.1 $\mu$ mコートキヤアした。  
該コートアンドポリエステルフィルム上にさらに  
Niを同じ手法で同じ厚みにスパッタリングして、  
上記の銀塩感乳剤を同様にコートして接着力を比  
較した。

接着力は層状ビニル共重合体接着力  
を比較性層に裏打ちし、これにさらに塩化ビニル  
の厚膜フィルムを裏打ちして強力な粘着を形成して  
実施例1と同様に粘着接着力を測定した。

まず、上記のNi-スパッタリングをしないで試  
験塗料をコーティングし、キュアしたものは接着  
力が5.0~10.0 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>程度で、セロファン粘  
着テープでも容易に剥離した。

しかし、ポリエチレンフィルムにNi-をスパッ  
タリングした後試験塗料をコートした(4)の場合  
は接着力が7.00~9.00 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>となり、セロフ  
アン粘着テープおよびセロファン粘着テープより  
もはるかに粘着力の強い日東電工社製の粘着力の  
強いポリエチレンフィルム粘着テープでも全く剥  
離を示さず、既得のビデオテープより粘着力が大  
きかつた。さらに(9)の場合は、接着力が1kg/cm<sup>2</sup>  
以上で、1.5kg/cm<sup>2</sup>程度にまで達したようである。  
の層状ビニル共重合体接着力の接着力  
ではスケールオーバーして測定不可能であった。

A液 (70 $^{\circ}$ C)	蒸留水	33.00
	ゼラチン	2.0
	KBr	8.0
	KI	0.30
B液 (約6.8 $^{\circ}$ C)	蒸留水	100.00
	硝酸銀	1.0
C液 (70 $^{\circ}$ C)	蒸留水	30.00
	ゼラチン	1.5

常法により、AとB液を混合熱処理し、さらにC  
液を加えて冷却凝固し、さらに熱処理をおこなった  
うち、1.0 $\mu$ mあたり3.5 $\mu$ m程度を塗布し乾燥  
して写真フィルムとした。該写真フィルム層の  
接着力は各種の粘着テープなどでは剥離せず良好  
であった。

一方、銀をスパッタリングせず無処理のポリエ  
ステルフィルム、トリブチロールプロパンはいず  
れもセロファン粘着テープで容易に剥離した。

尚、銀塩を添加せず、ゼラチンを主成分とした  
subbingだけでも同様に接着力増加の効果があり、  
充分写真フィルムの利用が可能であることを示した。

#### 実施例 1-1

##### 本発明の場合(4)

実施例7の無電解メッキして得た銅箔(厚さ  
3.0 $\mu$ m)を使用してその表面に銀を5 $\mu$ mスパッ  
タリングした。これに後層部を有するフィルムとし  
て無電解和ポリエチレン樹脂塗布剤(東洋紡社製  
「エスチレン」4430「樹脂」)を介してバ  
ラジウムを5 $\mu$ mスパッタリングした二軸延伸ポリ  
エチレンテレフタレートフィルムを使用し、該接  
着層を、前記した銅を5 $\mu$ mスパッタリングした  
銅箔に重合し、熱処理した。剥離接着力は7.0  
 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>を示した。

##### 比較例の場合(9)

実施例7の無電解メッキして得た銅箔(厚さ  
3.0 $\mu$ m)を使用して、その表面には同層スパッタ

(9)

特公 第52-23966

17

18

リング加工せず、そのまゝこれに前記Aの場合と同じ接着剤塗布ポリエチレンテラフエレートフィルムを重ねし、熱溶融した。剥離抵抗力は $50 \text{ g/cm}$ を示したに過ぎず、同一塗膜を、メッキした場合とスパッタリングした場合とでは全くその接着力を異にすることがわかる。

以上の如き各実施例において一般に、本発明の元素のスパッタリングはきわめて薄膜で充分よいことがわかるが、これらの極薄膜の厚み決定は、フィルムなどにおいてもある程度多量面取を採取し、酸、アルカリで溶解し、蒸発乾固後、ポーラログラフ、キレート滴定、比色法分析する方法を採っても充分定量できる。また、蛍光、X線分析および放射化分析をすれば少量の試料にてさらに

高精度な定量分析ができる。付着厚みは一般の文献値にある金属の比量で、付着量を除して平均厚みを算出する重量平均厚みですべてを表わしたものである。

#### 参考文献

薄膜工学ハンドブック 神山雅英代表著作 組  
38、5、25 第1~159頁 株式会社オー  
ム社発行  
ライニング便覧 金沢技術情報協会ライニング部  
会編集 昭36、4、20 第310~311頁  
日刊工業新聞社発行

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**